

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-538178

(P2004-538178A)

(43) 公表日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int. Cl.⁷

B 2 9 C 51/42

// B 2 9 K 67:00

B 2 9 K 105:04

B 2 9 K 105:16

F I

B 2 9 C 51/42

B 2 9 K 67:00

B 2 9 K 105:04

B 2 9 K 105:16

Z B P

テーマコード (参考)

4 F 2 0 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2003-520552 (P2003-520552)
 (86) (22) 出願日 平成14年8月19日 (2002.8.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年2月16日 (2004.2.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/026341
 (87) 国際公開番号 W02003/016015
 (87) 国際公開日 平成15年2月27日 (2003.2.27)
 (31) 優先権主張番号 60/313,685
 (32) 優先日 平成13年8月20日 (2001.8.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 398074751
 カーギル ダウ エルエルシー
 アメリカ合衆国 ミネソタ州 55345
 ミネトンカ ミネトンカ ブールバード
 15305
 (74) 代理人 100110249
 弁理士 下田 昭
 (74) 代理人 100113022
 弁理士 赤尾 謙一郎
 (72) 発明者 リチャード シー ポップ
 アメリカ合衆国 ミネソタ州 55345
 ゴールデンバレー ジャージーアベニュー
 ノース 1309

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半晶質ポリ乳酸物品の製造方法

(57) 【要約】

PLAの非晶質シートを、半晶質性になるまで該シートを加熱することによって熱成形し、次いで該シートを比較的低温のモールドモールドで成形する。この方法により改善された耐熱性を有する半晶質成形物品が製造される。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶質、結晶化可能なPLA樹脂のシートを、その表面温度が約80～約155℃に達するまで加熱し、次いで加熱したシートを80℃以下の温度にあるモールドで熱成形することを含む、耐熱性PLA物品の形成方法。

【請求項 2】

請求項1に記載の方法であって、前記モールドが前記PLA樹脂の T_g を下回る温度にある方法。

【請求項 3】

請求項2に記載の方法であって、前記PLA樹脂が少なくとも15J/gの結晶化度に達するよう 10
な条件下で前記シートが加熱される方法。

【請求項 4】

請求項3に記載の方法であって、前記PLA樹脂が、L-乳酸又はD-乳酸のホモポリマー、L-乳酸とD-乳酸のランダムコポリマー、L-乳酸とD-乳酸のブロックコポリマー又はそれら二種以上の混合物である方法。

【請求項 5】

請求項4に記載の方法であって、前記PLA樹脂が、核剤、可塑剤又はその両方を含有する方法。

【請求項 6】

請求項5に記載の方法であって、前記PLA樹脂が、微細に分割されたタルクを、前記PLA樹脂 20
と前記タルクとを組み合わせた重量に対して約1～40%含有する方法。

【請求項 7】

請求項4に記載の方法であって、前記PLA樹脂が、前記加熱工程の間に前記PLA樹脂が加熱される温度において3分以下という50%結晶化時間を有する方法。

【請求項 8】

請求項7に記載の方法であって、前記シートが、前記PLA樹脂が少なくとも20J/gの結晶化度に達するような条件下で加熱される方法。

【請求項 9】

請求項8に記載の方法であって、前記シートが、前記PLA樹脂が少なくとも24J/gの結晶化度に達するような条件下で加熱される方法。 30

【請求項 10】

請求項1に記載の方法であって、前記PLAシートが、核剤、その他の無機充填剤、可塑剤、増強剤、スリップ剤、潤滑剤、UV安定化剤、熱安定剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、酸化防止剤及び着色剤から構成される群から選択される一つ以上の添加剤を含有するような方法。

【請求項 11】

請求項1に記載の方法であって、前記非晶質PLAシートが独立気泡性である方法。

【請求項 12】

請求項1に記載の方法であって、前記非晶質PLAシートが発泡剤を含有し、加熱工程の間に独立気泡性となるよう膨張する方法。 40

【請求項 13】

請求項1に記載の方法であって、前記PLA樹脂が可塑剤を含有する方法。

【請求項 14】

請求項1に記載の方法であって、前記非晶質PLA樹脂のシートが、少なくとも一つの、結晶化可能なPLA樹脂ではない別の層を含む多層構造の層を形成する方法。

【請求項 15】

請求項1の方法に従って製造された熱成形物品。

【請求項 16】

少なくとも10J/gの結晶化度を有するPLA樹脂の成形物品を生成すべく、少なくとも10J/gの結晶化度を有する半晶質PLA樹脂のシートを、該シートを熱成形することはできるが該 50

シートの結晶化度が10J/g以下に低減しない温度まで加熱し、次いで前記シートを80℃以下の温度にあるモールドで熱成形することを含む、耐熱性PLA物品の製造方法。

【請求項17】

少なくとも10J/gの結晶化度を有するPLA樹脂の成形物品を生成するべく、少なくとも10J/gの結晶化度を有する非晶質ではあるが結晶化可能なPLA樹脂のシートを、前記PLA樹脂がクリスタリットを形成する温度まで、かつ前記PLA樹脂に少なくとも10J/gの結晶化度を与えるのに十分な時間加熱し、次いで前記シートを80℃以下の温度にあるモールドで熱成形することを含む、成形耐熱性PLA樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

この発明は、ポリ乳酸から耐熱性の半晶質物品を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ乳酸(PLA)は、フィルム、繊維、及び様々な種類の形成物品に有用である。ある種の食品包装やその他の用途におけるポリ乳酸の使用に際しての制限の一つに、加熱した際に分解する傾向を有することがある。例えば、多くの食品包装の用途において、樹脂を著しく分解することなく沸騰水の温度に露呈する必要がある。PLA物品はそのような温度に耐えられない場合が多々ある。

【0003】

20

PLAには、そのような種類の物品に形成された場合、非晶質状態で存在するという傾向がある。これまで、より慣用的な樹脂であるポリ(エチレンテレフタレート(PET))の場合、そのポリマーの結晶化度が大きい程、より良好な耐熱性を得ることが示された。PETの場合、これは結晶化度を有するよう特化した、PET物品への特殊な熱形成工程に起因する。cPETの熱形成では、成形に十分な程度軟化するまでPETシートを加熱し、次いで高温のモールドモールドに移して真空加圧下で成形する。モールドでの温度及び保持時間は、樹脂中にクリスタリットが形成されるような条件である。一旦必要な結晶化度が得られたら、物品を全く同一寸法の別のモールドに移送する。この第二のモールドは、PET樹脂のガラス転移温度(Tg)を下回る温度、通常室温付近の温度で保持される。非常に低温度で樹脂を「急冷」し、成形した通りの形状寸法に「固定」する。得られたPET樹脂が十分に結晶質であると、非晶質PETよりも20～150℃ 高い温度での使用に耐え得ることがある。

30

【0004】

PETの熱形成工程には二つのモールドを必要とするという欠点があり、このため設備投資及び運転費用が増大し、又モールド内で結晶化が完了するまでの時間が長くなり、さらには単位時間あたりの生産高が減少することによりコストが増大する。

上述のようにcPETの熱形成工程は材料に特化したものであり、PET樹脂の特定の性質に合わせて設計されたものである。

PET同様、PLAをある温度に露呈することにより結晶状態にすることが可能であることが確認された(非特許文献1)。非特許文献1の記述通り、結晶化速度は乳酸の鏡像異性体比、核剤の使用及びポリマーの熱履歴(即ち、結晶化温度における時間及び/又は冷却速度)を含む様々な要因に影響される。

40

【0005】

【非特許文献1】

Kolstad著"Crystallization Kinetics of Poly (L-lactide-co-meso-lactide)". J. Applied Polymer Science 62, 1079-1091 (1996)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

それにもかかわらず、成形結晶性PLA物品を製造するための、コスト効果の大きい商用製造方法はこれまで開発されていなかった。そのような製造方法は、耐熱性の改善を必要と

50

する最終用途でのPLAの使用を可能にすることから、実現が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

一つの態様において、本発明は耐熱性PLA樹脂成形物の製造方法であり、この方法は、非晶質で結晶化可能なPLA樹脂のシートを、その表面温度が80～155℃になるまで加熱し、次いで加熱したシートを80℃以下の温度でモールド（型）を用いて熱成形することを含む。

【0008】

もう一つの態様において、本発明は耐熱性PLA樹脂成形物の製造方法であり、この方法は、少なくとも10ジュール/グラム(J/g)の結晶化度を有するPLA樹脂の成形物を製造するべく、少なくとも10J/gの結晶化度を有する半晶質PLA樹脂のシートを、熱成形することは可能ではあるがシートの結晶化度が10J/g以下に低減しない温度まで加熱し、次いで、80℃以下の温度で型を用いてシートを熱成形することを含む。

10

【0009】

別の態様において、本発明は耐熱性PLA樹脂成形物の製造方法であり、この方法は、少なくとも10J/gの結晶化度を有するPLA樹脂の成形物品を生成するべく、非晶質ではあるが結晶化可能なPLA樹脂のシートを、PLA樹脂がクリスタライト（微結晶）を形成する温度で、かつPLA樹脂に少なくとも10J/gの結晶化度を付与するのに十分な時間加熱し、次いで80℃以下の温度で型を用いてシートを熱成形することを含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明は、改善された耐熱性を有する成形物品を結晶化可能PLA樹脂から製造する簡便で効果的な方法を提供するものである。この方法によれば、商用規模の設備を用いて、約3秒以下という短い成形工程の成形時間を達成することが可能である。なぜなら一つのモールドのみを必要とするため主要な必要経費及び運転費用が最小限に抑えられるからである。以下に詳述するように、加熱工程中に時間と温度を調整し、さらにPLA樹脂自体の組成を調整することにより、PLA樹脂の結晶化度を広範囲にわたって制御することが可能である。PLA樹脂のいくつかの性質（特に注目すべき耐熱性）は、結晶化度によって変化するため、それら性質を容易に制御することができる方法がこのプロセスによって与えられる。特に、本発明は、100℃以上の温度にも耐えられ、歪みが少ないあるいは全くない成形PLA物品を製造するための、高速で費用の少ない方法を提供するものである。このため、得られる物品は様々な用途、特に、物品及びその内容物を加熱しなければならないような食品包装の用途に使用可能である。

20

30

【0011】

本発明においては、PLA樹脂の半晶質シートを80℃以下の温度でモールドを用いて熱成形する。PLA樹脂の半晶質シートは、非晶質PLA樹脂のシートを所望の結晶化度が得られるまで特定の温度まで加熱することによって得られる。得られた半晶質シートは、直ちに熱成形することができるか、あるいは、冷却して、後で結晶化度が維持されるような条件下で熱成形温度まで再加熱してから熱成形することができる。

好ましい方法において、加熱工程は熱成形プロセス全体の一部として実施される。好ましい方法の第一の工程では、非晶質ではあるが結晶化可能なPLA樹脂のシートを加熱する。加熱機構は、シートを軟質化させて後続の工程で成形可能なものとし、次いでPLA樹脂に結晶性を導入するという二段階のものである。加熱条件はこれらの目的を達成するように選択される。

40

【0012】

軟質化は、商用的に適正な条件下でシートを熱成形でき、流動化し過ぎて熱成形モールドへ移して部品に成形出来なくなるほどシートを軟質化しないよう実施される。

結晶化は、加熱工程中にシートの結晶化度が、少なくとも10J/g、好ましくは少なくとも15J/g、より好ましくは20J/g、さらに好ましくは少なくとも24J/gから55J/gまで、好ましくは45J/gまで、さらに好ましくは40J/gまでに到達するように導入される。

【0013】

50

結晶化可能なPLA樹脂とは、樹脂シートを、その T_g 以上融点温度(T_m)以下にあるシート表面温度範囲に加熱した場合、急速にクリスタリットを形成するような樹脂である。PLA樹脂が加熱されなければならない温度範囲は、以下により完全に説明するように、特定のPLA樹脂の特徴であり、乳酸の鏡像異性体比率及び核剤及び／又は可塑剤の存在に大きく依存する。しかしながら、一般的に、商業的に適当な時間枠内で必要な結晶化が生じる温度とは80℃～160℃であり、より典型的には90℃～150℃である。

【 0 0 1 4 】

従って、本発明の製造法を制御する方法の一つとは、シート表面温度を観測することである。シート温度は、概して、非常に急速な加熱速度を用いない限り、例えば250ミル、好ましくは10～100ミル、さらに好ましくは15～50ミルという典型的に熱成形用途に使用されるシート厚のためのプロセス制御パラメータに適している。厚いシート、あるいは急激に加熱されたシートの場合、表面と中心部との間に顕著な温度勾配が見られることがある。そのため、そのような条件下では表面温度測定のみではプロセス制御パラメータとしてはあまり適さないであろう。最上の結果を得るためには、シート表面付近だけではなく、PLA樹脂の厚み全体に結晶化を導入することが望ましい。

【 0 0 1 5 】

多くの場合、特定の設備及び使用される特定のPLAシートに対して加熱条件を経験的に確定すると予想される。そのような経験的に導出された加熱条件は、特定のPLA樹脂を加熱すべき適切及び／又は最適な温度を確立し、次いでそれら温度を特定の制御可能な処理条件、例えば加熱時間、ライン速度、ヒーター及び／又は窯の温度、加熱装置、に供給すべき電力などと関連づけすることによって獲得し得る。あるいは、加熱条件は加熱したPLAシートの結晶化度をプロセスパラメータが変化する間測定しても経験的に導くことができる。

【 0 0 1 6 】

加熱工程は、例えば対流加熱、放射加熱（可視光、赤外線、マイクロ波放射などを用いた）、伝導加熱（例えば加熱ローラーなどの上や間でシートを通過させることによる）、及び誘導加熱など、従来の方法のいずれかで実施することができる。短い成形時間を維持するために、シートが焼け焦げたり、著しく局在する高温部分が形成されたりすることなく、加熱を好ましくは迅速かつ均一に行う。シートは、クランプ枠やその他の装置で都合良く保持することにより、シートに物理的支持を与え、ヒーターへの出し入れ及び／又は後続の成形工程への移動を容易にする。

【 0 0 1 7 】

加熱工程は又、シートの押出しプロセスの一部として実行してもよい。この場合、PLA樹脂を最初にシート形体に押出す。なぜなら、押出し温度は一般的に融点(T_m)より高いため、温度を T_m 以下に降下させるためにシートを冷却して、結晶化する温度範囲内にする必要があるからである。本発明の加熱工程は、押出したばかりのシートの温度を前述の温度範囲内へと調整し、さらに、必要な結晶化度が得られるまでその温度を維持することにより達成することができる。結晶化したシートを次いで、後の別の工程で熱成形するためにその T_g 以下に冷却することができる。そのような場合、熱成形工程を実行する際にシートを熱成形温度まで再加熱する（ただし、結晶性が破壊されるほど高い温度ではない）。あるいは又、結晶化したシートを直接熱成形工程に供給してもよい。

【 0 0 1 8 】

加熱工程に続き、PLAシートをモールドへ移して熱成形する。モールドへの移入は、移入が完了して熱成形が達成するまで、PLAシートが熱成形に適した温度で変化しないように実行される。モールドは80℃を下回る温度、好ましくはPLAシートの T_g を下回る温度、よりこのましくは50℃を超えない温度、そして特には35℃を超えない温度にある。比較的低いモールド温度により、PLAシートがモールド中で急速に所望の形状に硬化する。熱成形工程でのポリマーの配向のため、ある種の追加的な応力誘起結晶質化を導入してもよいが、その量は一般的に少ない。

【 0 0 1 9 】

熱成形は、軟質化し結晶化したシートを、雄型又は雌型全体に配置し、モールドのシートを引き抜き成形及び／又はプレス成形して成形部品を形成することにより達成される。モールドは最も典型的には雌型である。多数の形成部品を同時に、あるいは連続的に単一のシートから製造することができる。上述の温度以下に保持されるモールドの温度を除いて、本発明の製造法は従来型の熱成形装置を用いて実施可能であり、必要であれば、モールドを必要な温度で維持する手段を提供するようそのような装置を適合させる。そのような装置及び一般的な方法は、例えば、Throne著“Thermoforming Crystallizing Poly(ethylene Terephthalate) (CPET)”, Advances in Polymer technology, Vol. 8, 131-146 (1988)に開示されている。引き抜き成形は真空を用いて行われる好ましい方法である。モールドは、雄型成形を提供するプロセス中に雌型に挿入される、その雌型と対の雄型を包含してもよい。シートをプリストレッチすることも又望ましい。そのような場合、圧力キャップ又はその他のプリストレッチ装置を使用してシートをモールドから引き抜く前に作用させてもよい。

【0020】

好ましくは熱成形時間（一回の熱成形サイクルが完了し、次のサイクルを実行する準備が完了するまでの時間）が最短になるよう熱成形工程を操作する。熱成形時間は、20秒を超えない、好ましくは10秒を超えない、さらに好ましくはわずか5秒であり、特に好ましくは、ほんの3秒であることが都合良い。

一旦部品を成形してそのTg以下に冷却したら、脱型し、その他の部品と引き離して必要に応じてトリミングする。部品の種類及びその意図される用途次第では、様々なダウンストリーム操作、例えば、図又はラベルの適用、その他の部品への組立部品、包装などを必要に応じて行うことができる。

【0021】

「PLAシート」は、(PLA樹脂を基準に) 少なくとも50重量%の乳酸から誘導された反復単位を含む熱可塑性ポリ(乳酸)のホモポリマー又はコポリマーのシートを意味する。PLAはより好ましくは乳酸のホモポリマーである。PLA樹脂は、少量(ポリマー重量の約50重量%まで)のその他のPLA以外のポリマーと混合してもよいが、好ましくはそのような混合物ではない方がよい。好ましいPLA樹脂はL-乳酸又はD-乳酸のいずれかのホモポリマー、L-乳酸とD-乳酸のランダムコポリマー、L-乳酸とD-乳酸のブロックコポリマー、あるいはそれら二種以上の混合物である。以下に詳述するように、乳酸の鏡像異性体比率及び、それら異性体が共重合する方法(即ち、ランダム、ブロック、マルチブロック、グラフトなど)は、本発明の製造法におけるPLAシートの結晶化能力に大きな影響を及ぼす。

【0022】

PLA樹脂は乳酸を重合させるか、好ましくはラクチドを重合させることによって形成することができる。従って、PLA樹脂という用語は、ここで使用される場合、重合されたラクチドから生成したポリマーを包含する。ラクチドは乳酸の二量体であり、二つの乳酸分子が縮合して環状ジエステルを形成している。乳酸のように、ラクチドも同様に種々の鏡像異性体の形態で存在する。即ち、二つのL-乳酸分子の二量体である「L-ラクチド」、二つのD-乳酸分子の二量体である「D-ラクチド」、及び一つのL-乳酸分子と一つの二つのD-乳酸分子から形成される「メゾラクチド」である。さらに、L-ラクチドとD-ラクチドの50/50混合物は約126℃の融点を有し、しばしば「D,L-ラクチド」と呼ばれる。これらラクチドのいずれかの形態、又はそれらの混合物を共重合させて、本発明で使用するPLA樹脂を生成することが可能である。PLA樹脂のL/Dの比率は、重合で使用するそのようなラクチドの鏡像異性体形態の比率によって制御する。特に好ましい方法では、L-ラクチドとメゾラクチドの混合物を重合させて制御レベルのD-乳酸鏡像異性体単位を有するポリマーを生成する。制御されたL/D比を有するPLAを生成する方法でラクチドを重合させるのに適したものは、例えば米国特許第5,142,023号及び第5,247,059号に開示されている。

【0023】

PLA樹脂は、核剤、その他の無機充填剤、可塑剤、補強剤、スリッパ剤、潤滑剤、UV安定剤、熱安定剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、酸化防止剤、着色剤等の様々な添加剤や成

10

20

30

40

50

形助剤、又更に微細に分割された無機固体（微粒子）と混合してもよい。この微細に分割された無機固体は特に重要であり以下にさらに詳しく説明するよう。

PLAシートは非晶質であり、そのT_gとT_mの間の温度で加熱することによって10J/gの規模へ結晶化することが可能である。好ましくは、PLAシートは少なくとも15J/g、より好ましくは少なくとも20J/g、さらにもっと好ましくは少なくとも24J/g、特に少なくとも30J/gの結晶化度まで結晶化することが可能である。本発明の目的に関し、以下で完全に説明する差動走査熱量測定（DSC）によって測定した際に、10J/gを下回る結晶化度を呈する場合、PLAシートは「非晶質」とであると見なされる。そのようなPLAシートの組成は又、シートが短期間で所望範囲にまで結晶化可能であるものが好ましい。このことに影響を与える三つの重要なパラメータが、PLA樹脂中の乳酸の鏡像異性体比率、核剤の使用及び可塑剤の使用である。 10

【0024】

PLAの結晶化能力は、その他全てと等しく、乳酸の鏡像異性体の一つのみがポリマー中に重合化された形態で存在する場合に最大となる。従って、L-乳酸又はD-乳酸のホモポリマーが、最も完全かつ高速で結晶化する傾向を有するPLAの形態である。L-鏡像異性体とD-鏡像異性体のコポリマーの場合、より多くの第二の鏡像異性体が存在するために、結晶化する能力が急速に減少する。本発明においては、乳酸の鏡像異性体比が少なくとも90:10、好ましくは少なくとも95:5、より好ましくは少なくとも98:2～99.9:0.1、さらに好ましくは99.5:0.5まで、最も好ましくは99:1であるPLA樹脂を使用することが好ましい。性能に関しては、優勢な異性体がL型であるかD型であるかは重要ではない。L型異性体が優勢であるPLA樹脂の方が容易に入手可能であるという理由から、L型が好ましい。 20

【0025】

鏡像異性体のポリ乳酸（PLA）コポリマー中のD及びL乳酸の反復単位の割合は、高速液体クロマトグラフィーによって達成可能である。適したクロマトグラフィーはSumichiral 0 A6100カラムセット及びModel 486 多重波長UV検出器を備えたWaters社のLC Module 1 HPLCである。分析前に、PLA鏡像異性体コポリマーを、塩基性水溶液中でD-乳酸モノマー単位とL-乳酸モノマー単位とに完全に加水分解する。その溶液を1NのHClで中和して、次いで0.45ミクロンのフィルターを介してHPLCへ注入することによって、鏡像異性体比率を都合良く測定する。乳酸の鏡像異性体の濃度は、HPLCの結果を、例えば、Aldrich社及びSigma Chemical社から提供されている純粋標準液を用いて作成された標準曲線と比較することによって得られる。 30

【0026】

PLA樹脂はその結晶化能を迅速に改善するために核剤と混合する。好適な核剤には、加熱工程又は熱成形工程の条件下では反応しない微細に分割された固体が含まれる。5μm以下、好ましくは1μm以下の平均粒径を有する粒子が特に好ましい。タルクは、核生成機能を良好に果たすことに加えて、補強の尺度をしばしば提供することから、最も好ましい核剤である。市販タルク製品の中でも好ましいのは、Specialty Minerals, Inc.から入手可能なUltratalc（商標）609、及びZemex Fabi Benwood LLC.から入手可能なZemex HTP Ultra SC（商標）である。核剤は有効量で使用されるが、過剰量で使用した場合、PLA樹脂の物性を劣化させる可能性がある。ほとんどの核剤の適量は、PLA樹脂と核剤を合わせた重量の0.1%、好ましくは0.5～10%、より好ましくは5%まで、さらに好ましくは2.5%までである。タルクについては、所望される補強硬化を得るために、より多くの量を採用することが望ましい場合がある。従って、タルクの好ましい使用量はPLA樹脂と核剤を合わせた重量の0.5%以上、好ましくは0.3%以上、より好ましくは5～40%、さらに好ましくは30%以下、最も好ましくは20%以下である。 40

【0027】

シングル及びツインスクリーュー押出機、ロールミル、バンバリー（Banbury）ミキサー、ファレル（Farrell）連続式ミキサーといった適当な溶解混合装置を用いて核剤を都合良く溶解してPLA樹脂に混合する。核剤は又、シート押出工程中に添加することも可能である。 50

可塑剤も又、PLA結晶化の速度を改善する作用を有する。一般的に、適当な可塑剤とは、PLA樹脂との相溶性を有し、かつ加熱工程及び熱成形工程の条件下で安定なものである。適当な可塑剤には、フタレート(ジオクチルフタレートを含む)、クエン酸エステル、乳酸エチルなどの乳酸エステル、ラクチドエステル、鉱油、リン酸トリフェニル、グリセリン、アセチン及びブチリンが含まれる。これらは生物分解性であるものが望ましい。可塑剤の適当な量はPLA樹脂と可塑剤の総量に対して0.5~30%である。可塑剤は、PLA樹脂に都合良く溶解混合するか又は前述したシート押出工程中に添加する。

【 0 0 2 8 】

所与の温度においてPLA樹脂が結晶化する能力は、50%結晶化時間という用語で示され、これについては、Kolstad著“Crystallization Kinetics of Poly (L-lactide-co-meso-lactide)”, J. Appl. Poly. Sci. 62: 1079-1091 (1986)により完全に説明されている。一般的に、50%結晶化時間とは、PLA樹脂が特定の加熱条件下での結晶化最大限度の半分に到達するのに要する時間である。加熱工程の温度において、10分以下、好ましくは3分以下、特に好ましくは1分以下の50%結晶化時間を呈するPLA樹脂のシートが適している。10秒以下の50%結晶化時間を示すPLA樹脂シートの場合、結晶化が速すぎてプロセスを良好に制御することができないであろう。

【 0 0 2 9 】

シートは多層型であってよく、少なくともその一層が上述の結晶化可能なPLA樹脂である。その他の層も又結晶化可能なPLA樹脂、非晶質PLA樹脂であっても、又は別のポリマー(バリアープラスチックなど)から構成されるものであってもよいが、ただしここに説明する条件下で熱成形可能なシートに限る。多層シートは、例えば押出又は積層によって形成してよい。

シートは気泡性であってもよい。気泡性シートは、シート押出工程中にPLA樹脂に発泡剤を導入し、シートを押し出す際に発泡剤がガスを発生させてシートを膨張させるような条件下でシートを押し出すことによって製造できる。押出発泡成形法は周知であり本発明に適用可能である。気泡性シートは主として独立気泡型であり、1 lb/ft³という低密度を有する。

【 0 0 3 0 】

気泡性シートは、本発明の方法の軟質化/結晶化工程中にシートを発泡させることにより形成可能である。この場合、シートは加熱工程条件下でガスを発生させる発泡剤を含有する。この方法では、シートを同時に加熱して膨張させることができる。適当な膨張剤には、低級炭化水素、フッ化アルカン及び過フッ化アルカンなどのハロゲン化アルカン、及び水、並びにクエン酸/重炭酸ナトリウム混合物などの化学膨張剤、二酸化炭素及び窒素などのガスが含まれる。

【 0 0 3 1 】

本発明に従って製造される成形物品は、より低い結晶化度で形成されたPLA物品と比較して、改善された耐熱性を有する。15J/g以上の結晶化度を有する成形PLA物品は、形状寸法が顕著に変化したり変形したりすることなく沸騰水に入れても数分間耐え得ることが見い出された。このように、本発明の成形物品は、電子レンジ食品用トレイなどの加熱食品の容器、又は中程度の温度(多くの場合100℃以下であるが、より高い結晶性物品の場合には物品の結晶体融解点まで)に露呈されるような、その他の用途に使用することが可能である。PLA樹脂は加水分解性であるため、高温に耐えられる時間の長さは天気及びどの程度水が存在するかに依存する。一般的に、液体相の水の存在や増大した湿度という条件下ではPLAは加水分解する傾向があるため、その耐性時間が短くなる傾向がある。

【 0 0 3 2 】

核剤を使用した場合に成形物品は、外見が不透明から幾分半透明になりがちである。概して、その不透明性の度合いは結晶化工程で成長した球顆状クリスタリットの個数と寸法に関連する。不透明性は、より効果的な結晶核生成により低減可能である。より効果的な核生成は、極小の核生成粒子を大量に用いることによって与えられる。いくつかの場合、PLA樹脂は成形プロセスの間に配向する場合がある。これより、配向が生じた領域において

不透明性がある程度減少する場合がある。

本発明によって製造可能な物品とは、付属として取付けられた蓋を有する飲料カップ、トレイ及びプレートといった食品包装、食品以外の用途に使用されるトレイ及びプレート及び前述したいずれかの用途用の個別の蓋やカバーである。

以下、本発明を説明するために以下の実施例を提供するが、本発明の範囲を制限することを意図するものではない。全ての部及びパーセンテージは別途示さない限り重量部及び重量％である。

【実施例 1】

【 0 0 3 3 】

A. タルク核生成PLAシートに関する加工時間帯の評価

プラグ補助装置及び加熱ヒーターのない、シートの上に配置されたIR放射ヒーターを備えた一段式シャトル型の研究室規模の熱成型機を用いて核生成PLA樹脂シートの加工状態を評価する。98.3％のL-乳酸と1.7％のD-乳酸の非晶質ランダムコポリマーから作製した20ミルシートと、10重量％のUltratalc(商標) 609(Specialty Minerals, Inc.の商標)を含有するタルクを、所定の様々な時間、80％電力にヒーターを設定した、予熱した熱成形炉に配置する。所定時間後に炉中のシートが破壊されたら、その表面温度をRaytek(商標) ST IR表面温度計で測定する。次いでシート表面上に冷風を作用させてシートを冷却する。冷却したシートの結晶化度を以下の手順に従ってDSCで測定する。この方法において、誘導された結晶性には、以下のように熱成形炉炉滞留時間と得られた表面温度の両方と相関関係がある。

【 0 0 3 4 】

【表 1】

| 炉内保持炉時間(秒) | 得られた表面温度(℃) | 結晶化度(J/g) |
|------------|-------------|-----------|
| 16 | 111 | 22.1 |
| 20 | 128 | 30.1 |
| 25 | 143 | 31.7 |
| 30 | 151 | 36.4 |
| 40 | 162 | 5.8 |
| 55 | 182 | 6.5 |

【 0 0 3 5 】

DSC測定は、Star V. 6. 0ソフトウェアで動作するMettler Toledo DSC 821e熱量計で行う。加熱は20℃/分、空気雰囲気下で25～225℃の範囲で実施する。

それら条件下では、16秒以下の加熱時間において、測定した結晶化度が22J/gであったとしても、シートは固すぎて成形できない。40～55秒の滞留時間においては、PLAシートは10J/g以下の結晶化度を有し、これはシートが高すぎる温度に達したことを示しているため、結晶性が破壊される。16～30秒の加熱時間範囲内では、シートは熱成形可能となり、所望の結晶化度が得られる。

別のPLA樹脂の20ミル厚シートによる同様の評価では、加工時間がPLA樹脂の組成によってどのように変化するかを示している。1.7％のD異性体と2.5％のUltratalc 609を含むPLA樹脂を試験する場合、そのような条件下での最適な炉内保持時間は約18～33秒である。15J/g以上の結晶化度に相関する得られた表面温度は約115～155℃である。5％のUltratalc 609を含有する1.2％のD異性体PLAに関しては、そのような条件下での最適炉内保持時間は約10～23秒であり、15J/g以上の結晶化度に相関する表面温度は105～155℃である。

【 0 0 3 6 】

B. 常温成形におけるPLA樹脂シートの熱成形

上述Aで開示した非晶質PLA樹脂のシートを、予熱した熱成型炉中で90％の電力で15秒間加熱することによって熱成形し、次いで直ちに加熱シートを、23℃の、3-1/8×3-5/8×1.5”(7.94×9.21×3.81cm)の寸法を有するシングルコンパートメントトレイモールドで真空成形する。モールドに入れる時間を、最小成形時間を測定してモールド内保持時間の結晶化度に対する効果を評価するべく変化させる。モールドで固化し全ての部品をモールド

内保持時間に無関係に取り出す。以下の表2に結果を要約する。

【 0 0 3 7 】

【 表 2 】

| モールド内保持時間(秒) | 成形全体の時間(秒)* | 結晶化度(J/g) |
|--------------|-------------|-----------|
| 4 | 19 | 16.7 |
| 3 | 18 | 16.1 |
| 2 | 17 | 16.4 |

【 0 0 3 8 】

* 熱成形炉中の滞留時間15秒を含む

表2のデータは、半晶質PLAの熱成形物品が本発明の方法によって容易に作製されたことを示している。これらの条件下では、モールドにおける滞留時間は結晶化に影響を及ぼさず、このことは全ての結晶化が加熱工程間の熱成形炉において発生したことを示していることに注目すべきである。これは、熱成形炉から取り出して成形工程を経ることなく急冷したシートをDSC評価することによって確認される。

【 0 0 3 9 】

C. 成形部品の熱安定性

上記Bで作製した部品の耐熱性を、水で満たした部品を高出力で5分間、必要であれば水が沸騰するまでのそれ以上の時間電子レンジで処理することによって評価する。全ての部品はこの試験を経てもその形状を維持していた。対照的に、10J/g以下の結晶化度を有する類似の部品は、この試験によりほぼ完全にその形状を失いほぼ全体的に平坦となったため、部品に入れた水は試験開始時に全てこぼれた。

【 実施例 2 】

【 0 0 4 0 】

5%のUltratalc 609含有の98.8%L/1.2%DのPLA樹脂をこの例で使用する。汎用スクリュウ、Maddockミキシングヘッド及び28" (71.12cm) 水平キャストシートダイを備えたシングルスクリュウ押出機を用いて、この樹脂を16" (40.64cm) 幅の20ミルシートに押し出す。押出したばかりの実質的に非晶質シートを加熱した3ロールスタックの間に通し、トリミングしてロールに巻く。

【 0 0 4 1 】

このシートを、6" (15.24cm) のスーパ腕型モールドを備えたIrwin Mini Mag 28イン・ラ 30
イン熱成型機で熱成形する。機械を14" (35.56cm) と24" (60.69cm) 指標長で操作する。指標長は所与の成形時間の間炉内保持滞留時間に影響し、より長い指標では保持時間が減少する。炉は、以下の表3に示すように480と675° Fの間 (249と357℃の間) の最高炉温度、及び430~635° F (221~335℃) の最低炉温度で操作する。シートの温度は成形する直前に炉に残した状態で、IR (赤外放射) 温度計を用いて測定する。モールドの温度は約23℃である。モールドでの滞留時間は3秒以下である。シートトリムと成形ボウルのサンプルを結晶化度測定に利用する。モールドで急冷されなかったシートトリムの結晶化度は、相当するボウルの結晶化度とはそれほど相違しないことが見いだされた。このことは、結晶化が成形前の加熱工程で生じたことを確証するものである。表3に結果を要約する。

【 0 0 4 2 】

【 表 3 】

| 指標長さ (インチ (cm)) | 最高炉温度 (℃) | 最低炉温度 (℃) | 得られたシー トの温度(℃) | 結晶化度(成形 部品)(J/g) |
|---------------------|--------------|--------------|-------------------|---------------------|
| 14(35.56cm) | 480 | 430 | 120 | 16.3 |
| 14(35.56cm) | 490 | 455 | 133 | 16.5 |
| 14(35.56cm) | 500 | 450 | ND | 21.6 |
| 14(35.56cm) | 505 | 460 | 140 | 25.7 |
| 14(35.56cm) | 510 | 456 | 143 | 26.5 |
| 14(35.56cm) | 520 | 475 | 143 | 25.1 |
| 14(35.56cm) | 530 | 485 | 149 | 25.9 |
| 24(60.96cm) | 635 | 585 | 137 | 16.6 |
| 24(60.96cm) | 650 | 610 | 146 | 18.3 |
| 24(60.96cm) | 675 | 635 | 155 | 14.0 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.